

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/056073 A1(51) 国際特許分類: C30B 29/38, H01L
21/205, 33/00, H01S 5/323究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS
SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県 つくば市 千現
1 丁目 2-1 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13735

(72) 発明者: および

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上山 智
(KAMIYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒468-0004 愛知県 名
古屋市 天白区 梅が丘 4-2 1 6-2 0 3 Aichi (JP). 天
野 浩 (AMANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒465-0011 愛知県 名
古屋市 名東区 山の手 2-1 0 4 宝マンション 山の手
5 0 8 Aichi (JP). 赤崎 勇 (AKASAKI, Isamu) [JP/JP];
〒451-0061 愛知県 名古屋市 西区 浄心 1-1-38-805
Aichi (JP). 大谷 茂樹 (OHTANI, Shigeki) [JP/JP]; 〒
305-0031 茨城県 つくば市 吾妻 4-8-7 Ibaraki (JP). 須
田 淳 (SUDA, Jun) [JP/JP]; 〒520-0852 滋賀県 大津市
田辺町 3-19 Shiga (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

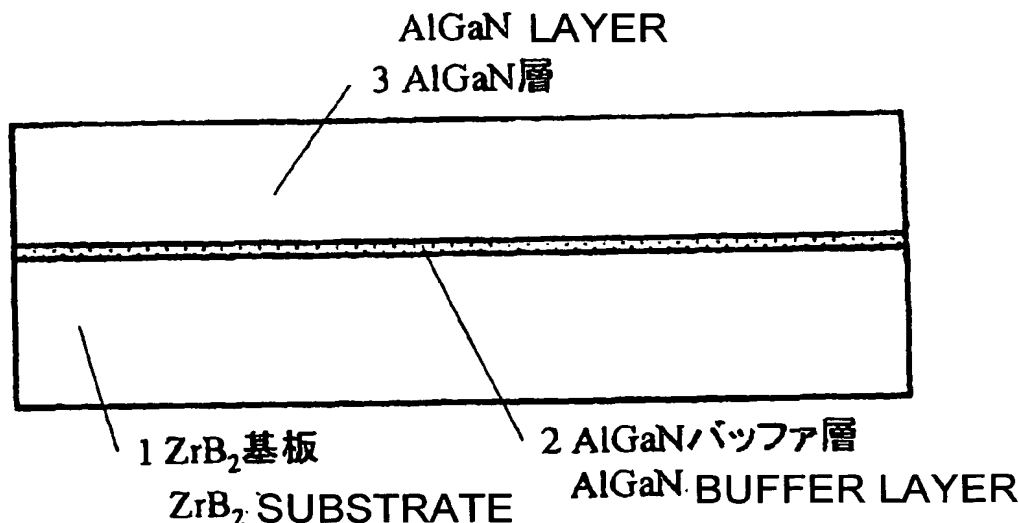
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-393056
2001 年 12 月 26 日 (26.12.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市
本町 4-1-8 Saitama (JP). 独立行政法人 物質・材料研(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈
川県 横浜市 磯子区 中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特
許事務所 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: III 族窒化物半導体基板及びその製造方法



(57) Abstract: A high-quality AlGaN semiconductor layer having a low dislocation density over the whole element-forming surface in a minimum number of manufacturing steps while making the most of the properties of a ZrB₂ substrate promising as a lattice matching substrate of a group III nitride semiconductor. The AlGaN semiconductor layer having a dislocation density over the whole element-forming surface of 10⁷ cm⁻² or less can be manufactured only by the first step of forming an AlGaN low-temperature buffer layer on a ZrB₂ single crystal substrate having a defect density of 10⁷ cm⁻² or less at a substrate temperature at which the buffer layer can be grown or deposited and a Zr-B-N amorphous nitride layer is not substantially formed and the second step of subsequently growing an AlGaN single crystal film directly on the low-temperature buffer layer.

[続葉有]

500,002



WO 03/056073 A1



(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

Ⅲ族窒化物半導体の格子整合基板として有望な ZrB_2 基板の性質を最大限引き出し、素子形成面全体の転位密度が小さい高品質の $AlGaIn$ 半導体層を最小限の少ない工程によって実現する。

欠陥密度が 10^7 cm^{-2} 以下の ZrB_2 単結晶基板上に、 $Zr-B-N$ 非晶質窒化層が実質的に生成されずに、 $AlGaIn$ 系低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第1段階工程と、引き続き $AlGaIn$ 系単結晶膜を該低温バッファ層上に直接成長させる第2段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が 10^7 cm^{-2} 以下の $AlGaIn$ 系半導体層を形成させる。

明 細 書

1 III族窒化物半導体基板およびその製造方法

技術分野

本発明は、光情報処理分野などへの応用が期待されているIII族窒化物半導体基
5 板およびその製造方法、さらに、この基板上に形成された半導体光素子に関する。

背景技術

III族窒化物半導体は格子整合する高品質の基板がないことから、従来より格子
不整合の大きい材料を基板とした、いわゆるヘテロエピタキシャル成長により結
10 晶が作製されてきた。最も典型的な基板材料はサファイアである。

一般的な窒化物半導体の構成を第5図に示す。サファイア基板101上に、G
a N、あるいはAl Nからなる低温堆積バッファ層102を介してG a N(また
はAl G a N)層103が成長されている。この低温堆積バッファ層(以下「低温
バッファ層」という)102は通常、200~900℃の成膜温度で堆積され、
15 非晶質、又は多結晶、あるいは両者が混在した構造を有している。低温バッファ
層上に窒化物系化合物半導体層を成長させる段階では低温バッファ層も900℃
以上に加熱されるため一部が蒸発し低温バッファ層の再結晶化が始まり密度の高
い結晶核が形成されるが、再結晶化によっても依然、多結晶である。

元々、サファイア基板101とG a N(またはAl G a N)層103との間には、
20 約16%もの格子不整合があり、直接G a N層を成長すると、極めて品質の悪い

1 結晶しか作製することができない。しかし、第5図に示す低温堆積バッファ層1
0 2を挿入することによって、大きな格子不整合を緩和し、高品質のGa_{0.5}N_{0.5}(またはAlGa_{0.5}N_{0.5})層103が作製可能である。

5 窒化物半導体を用いた発光ダイオードや半導体レーザの多くは、この高品質の
Ga_{0.5}N_{0.5}(またはAlGa_{0.5}N_{0.5})層103をベースとして作製されている。しかし、上
記のようにして作製された窒化物半導体結晶層においても 10^8 cm^{-2} 以上の高
密度の貫通転位が含まれており、これが実用上の問題として残されている。

例えば、発光素子の場合、貫通転位は非発光中心として作用することが知られ
、素子の発光効率を低下させている。さらに、素子の劣化は貫通転位により促進
1 0 されるため、寿命に多大な悪影響を及ぼすことも知られている。また、受光素子
の場合には、逆バイアス時のリーク電流、すなわち暗電流を増大させる原因とな
っており、高感度な光検出を阻害している。

このような問題に対応する手段として、低温バッファ層を昇温して単結晶化し
た第1低温バッファ層として、この上に第1単結晶Ga_{0.5}N_{0.5}膜を成長させ（この状
1 5 態では $10^7 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の結晶欠陥が存在する）、さらに第2の低温バッ
ファ層を形成し、さらに昇温してした単結晶化した第2低温バッファ層とし、こ
の上に第2単結晶Ga_{0.5}N_{0.5}膜を成長させ、このように堆積-単結晶化薄膜と成長単
結晶薄膜を交互に繰り返すことにより平均結晶欠陥密度を $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下
にすることができることが開示されている（特許文献1）。

2 0 近年、貫通転位密度を低減させる手段として、エピタキシャル横方向オーバー
グロース（Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO）技術が用いられるよう
になった。第6図は、ELO技術による低転位密度Ga_{0.5}N_{0.5}基板の構成を示してい

1 る。サファイア基板 201 上に、GaN、あるいはAlNからなる低温バッファ
層 202 を介してGaN層 203 が成長されている。GaN層 203 表面に、例
えば、SiO₂から成るマスク 204 が周期的に形成され、その上に再びGaN
オーバーグロース層 205 が成長されている。GaNオーバーグロース層 205
5 は、マスク 204 のない部分、即ち、GaN層 203 が露出した領域でのみ成長
を開始し、しばらくすると、マスク 204 上を横方向に成長した結晶が、その上
を覆いつくす。そして、最終的に、第6図に示すような、表面が平坦な膜となる。

 以上のようなGaNオーバーグロース層 205 の成長の過程において、本来、
成長方向に真上に貫通する転位 206 は、結晶合体部 207 を除いてストライプ
10 マスク 204 上にはほとんど存在しない。その結果、中央部を除いたストライプ
マスク 204 上のGaNオーバーグロース層 205 には、 $10^5 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程
度の極めて転位の少ない領域が形成される。この基板を用いて発光ダイオードや
半導体レーザを作製すると、非発光再結合が少なく効率の高い、優れた特性が得
られる。

15 また、低転位領域に作製した光検出器では、暗電流が数桁も低減できる。さら
に、このELO技術を用いて、GaN基板も作製されている。作製方法は、原理
的に、第6図に示したELOと同様であるが、GaNオーバーグロース層 205
の成長を、成長速度の速いハライド気相成長法を用いて数百 μm 成長させ、その
後に基板をエッチングやレーザリフトオフ等の方法により除去したものである。

20 このようなELO技術に関しては、特許文献2～5などに開示されている。例
えば、特許文献5には、サファイヤ基板上に低温バッファ層を介して第1のAl
GaN層を形成し、さらにこの上に第1のAlGaN層よりも低いAl組成の第

1 2のAlGaIn層をマスクの開口部からファセット構造を形成させながら膜厚5
μm以上に成長させることによって素子形成面全体の平均結晶欠陥密度を $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下にすることができると開示されている。

5 現在では、GaN基板において、部分的にはあるが 10^5 cm^{-2} 台の低転位密度が実現されている。このGaN基板を用いたエピタキシャル成長により格子整合の結晶成長が可能となるため、高品質の結晶や、高性能の半導体素子が実現可能である。

しかし、従来の低転位密度のGaN基板を用いた窒化物半導体結晶および半導体素子においても、さらに改善が必要と考えられる。第1には、低転位密度とい
10 っても 10^5 cm^{-2} 台の転位密度は、未だ高く、しかも、部分的に 10^8 cm^{-2} 台の高い転位密度の領域が存在すること、また、第2には、この基板の作製において、非常に工程が複雑でコストがかかることである。

この問題を克服するために、異種基板材料であるZrB₂（二硼化ジルコニウム）が注目されている（非特許文献1）。ZrB₂は窒化物半導体と同じ六方晶
15 系の単位格子を持ち、室温でAl_{0.26}Ga_{0.74}Nに格子整合可能な材料である。特許文献6には、フローティング法を用いて良質で大型なZrB₂単結晶を育成する方法が開示されており、本発明においては、このような方法によって製造されたZrB₂単結晶を用いることができる。

特許文献1 特開平11-162847号公報

20 特許文献2 特開平11-103135号公報

特許文献3 特開平11-251253号公報

特許文献4 特開2001-60719号公報

1 特許文献5 特開2001-308464号公報

特許文献6 特開平10-95699号公報

非特許文献1 (H. Kinoshita, S. Ohtani, S. kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Suda
and H. Matsunami, Japanese Journal of Applied Physics)

5 従来の問題である貫通転位は前述のように格子不整合に起因するため、このZ
r B₂単結晶基板を用いれば転位フリーの高品質窒化物半導体を実現できる可能
性を持っている。しかも、熱膨張係数が窒化物半導体に近く、導電率が高く、ま
た、熱的にも非常に安定であること等、窒化物半導体のエピタキシャル成長用基
1 0 板としての条件をほぼすべて備えている。近年、Z r B₂単結晶の大型バルク成
長技術の確立が進んでおり、近い将来には安価で大口径の基板が入手可能となる
ことも期待できる。

しかしながら、実際に、窒化物半導体のエピタキシャル成長にZ r B₂単結晶
基板を用いた場合、窒化物半導体のエピタキシャル結晶成長が困難となる問題点
があることが分かった。本発明は、以上のようなZ r B₂単結晶基板上に窒化物
1 5 半導体をエピタキシャル成長する過程において生ずる問題に鑑みてなされたもの
で、Z r B₂単結晶基板の性質を最大限引き出し、素子形成面全体の転位密度が
小さい高品質の窒化物単結晶半導体層を、最小限の少ない工程によって実現する
ことを課題とする。

2 0 発明の開示

本発明者らは、Z r B₂単結晶基板を用いる場合の上記の問題点の原因を鋭意
究明したところ、元々、Z r B₂単結晶基板の表面が清浄であっても、A l G a

1 N系窒化物半導体を成膜する際に、成膜ガスの分解等によって生じた窒素原子の
ZrB₂単結晶基板表面への拡散、化学結合の結果、AlGa_xN系低温バッファ
層の成膜開始前にZr-B-N非晶質窒化層が形成され、このような非晶質窒化
層が形成されると、AlGa_xN系窒化物半導体がほとんど成長しないか、あるい
5 は島状成長してしまい、成長層の表面平坦性が悪化するとともに、島と島の融合
部で多数の欠陥が生じてしまい、その結果、AlGa_xN系単結晶が成長困難とな
ることを見いだした。

第4図に、このようなZr-B-N非晶質窒化層が形成されたAlGa_xN系半
導体層の断面の透過型電子顕微鏡像を示す。平坦な膜は得られず、写真のように
10 六角柱状の微結晶ドメインが形成され、素子形成面全体の転位密度は測定不能な
ほどに増加し、デバイス作成には到底利用できないものとなる。

さらに、本発明者らは、どのような温度条件でもZr-B-N非晶質窒化層が
形成されるのではなく、低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基
板温度条件を満たす温度であって、ある温度以下とすることによりZrB₂単結
15 晶基板表面が、AlGa_xN系低温バッファ層の成膜前および成膜中に原料の供給
によっても窒化されず、引き続きAlGa_xN系単結晶膜のエピタキシャル成長を
行うことにより、低転位密度で高品質のAlGa_xN系半導体基板を製造すること
が可能となることを見いだした。

すなわち、本発明は、欠陥密度が 10^7 cm^{-2} 以下のZrB₂単結晶基板上に
20 窒素原子との反応によるZr-B-N非晶質窒化層を実質的に生成せずに成長ま
たは堆積された $B_xAl_yGa_zIn_{1-x-y-z}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, 0
 $\leq z \leq 1$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$) 単結晶からなる低温バッファ層と、該低温

- 1 バッファ層上に成長された素子形成面全体の転位密度が 10^7 cm^{-2} 以下の $\text{BaAl}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$) 単結晶からなる半導体層を有することを特徴とする III 族窒化物半導体基板である。
- 5 ここで、上記の「実質的に生成せず」というのは、全てのエピタキシャル成長において、完全に界面の非晶質層を防ぐことは困難であり、 Zr-B-N 非晶質窒化層が数原子層と非常に薄く、非晶質窒化層下の原子配列によるポテンシャルエネルギーが表面に伝わり良質なエピタキシャル成長の妨げとならない程度であれば含まないのと同じことを意味するということである。なお、一般的には、単
- 10 結晶となって堆積するものを特に「成長」と呼び、多結晶や非晶質層の場合は「堆積」と呼ぶが、本明細書においてもこれらの用語はこのような意味で使用する。
- また、本発明は、上記の半導体基板上に形成されたことを特徴とする半導体光素子である。
- また、本発明は、基板側に電極を形成したことを特徴とする上記の半導体光素子である。 ZrB_2 単結晶基板は導電性に優れるため、基板側に電極を形成でき
- 15 、光素子などの作製が容易となる。
- さらに、本発明は、欠陥密度が 10^7 cm^{-2} 以下の ZrB_2 単結晶基板上に、 Zr-B-N 非晶質窒化層が実質的に生成されずに、 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$) から
- 20 成る低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第 1 段階工程と、引き続き $\text{BaAl}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$) からなる単結晶膜を該低

1 温バッファ層上に直接成長させる第2段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が 10^7 cm^{-2} 以下の $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{In}_b\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b \leq 1$) からなる半導体層を形成させることを特徴とする上記のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法である。

5 また、本発明は、第1段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする上記のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法である。

また、本発明は、第1段階工程終了後に該低温バッファ層が多結晶または非晶質であり、第2段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする上記のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法である。

10 また、本発明は、低温バッファ層の厚みが $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法である。

一般に、基板に成長させた単結晶の転位密度はエピタキシャル成長の原理により基板の欠陥密度以下にはならない。逆に上限は成長条件により変わる。本発明の方法によれば、 ZrB_2 単結晶基板の欠陥密度と同等または数十倍以下の転位

15 密度の AlGaIn 系結晶を得ることができる。現状の ZrB_2 単結晶基板には結晶欠陥が存在し、その上に窒化物を理想的にエピタキシャル成長させても基板の欠陥密度を下回ることはないが、 ZrB_2 単結晶基板の欠陥がさらに減少し高品質化が進めば、原理的には無転位の窒化物結晶が得られることになる。

20 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の低転位密度のⅢ族窒化物半導体基板の構造を示す概念図である。第2図は、本発明の低転位密度のⅢ族窒化物半導体基板の作製方法におけ

る基板温度、ガス供給のタイムチャート図である。第3図は、実施例1によって製造した低転位密度のⅢ族窒化物半導体基板の断面を示す図面代用の透過電子顕微鏡写真である。第4図は、 ZrB_2 単結晶基板に $Zr-B-N$ 非晶質窒化層が形成されたⅢ族窒化物半導体基板の断面を示す図面代用の透過電子顕微鏡写真である。第5図は、従来のⅢ族窒化物半導体基板の構造を示す概念図である。第6図は、従来のエピタキシャル横方向オーバークロス（ELO）技術による低転位密度GaN基板の構成を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。第1図に、本発明の実施の形態を示す窒化物半導体層の構造の概念図を示す。また、第2図にその製造方法に関わる基板温度、ガス供給のタイムチャートを示す。

ZrB_2 単結晶基板としては、フローティングゾーン法により作成したバルク結晶を切り出して鏡面研磨して使用することができる。この ZrB_2 単結晶基板は六方晶系の AlB_2 構造の原子配列を有し、格子定数 a は実測で、約 3.17 \AA であり、窒化物結晶に格子整合が可能である。また、熱膨張係数については $5.9 \times 10^{-6} / K$ であり、窒化物結晶にほぼ整合している。

ZrB_2 単結晶では転位だけではなく、組成の異なる微粒子結晶の混入による欠陥が混在し、それがウエハ面内に多く分布し、その欠陥密度は $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程度である。この ZrB_2 単結晶基板の欠陥密度が 10^7 cm^{-2} を超えるようになると、 $B_xAl_yGa_zIn_{1-x-y-z}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$) から成る低温バッファ層（以下、適宜「B

1 AlGaInN低温バッファ層」という)を成長させることのできる基板温度で
該低温バッファ層を成長させても $Al_aGa_{1-a-b}In_bN$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq$
 $b \leq 1$, $0 \leq 1 - a - b \leq 1$) からなる半導体層 (以下、適宜「BA l G a I n
N半導体層」という) の素子形成面全体の平均結晶欠陥密度を 10^7 cm^{-2} 以下
5 とすることは困難である。

なお、平均結晶欠陥密度とは、素子形成面全体について測定した結晶欠陥密度
の平均値である。結晶欠陥とは種々のモードの転位その他の欠陥を含むものであ
る。この結晶欠陥密度の測定は、表面を化学溶液によってエッチングし、形成さ
れた窪み (エッチピット) の密度を光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用い
10 て計数することによって求められる。

上記の ZrB_2 単結晶基板を用いて、成膜ガスの分解等によって生じた窒素原
子の ZrB_2 単結晶基板表面への拡散、化学結合の結果、 $Zr-B-N$ 非晶質窒
化層が実質的に生成せずに、BA l G a I n N低温バッファ層を成長または堆積
させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜させ、引き続きBA l G
15 a I n N単結晶膜を成長させる。

BA l G a I n N低温バッファ層およびBA l G a I n N単結晶膜の組成は、
Bのモル分率0%、かつAlNモル分率26%付近が最も格子整合に近いが、全
ての組成に亘って素子形成面全体の低転位密度化に有効である。また、BA l G
a I n N低温バッファ層およびBA l G a I n N単結晶膜はInを多く含む混晶
20 系の場合、電氣的に低抵抗である等の利点を有している。

ZrB_2 単結晶基板上に最初にBA l G a I n N低温バッファ層が成長または
堆積されるとき基板温度が上記の要件を満たしていれば、成膜方法は、有機金

1 属化合物気相成長法、分子線エピタキシー法、ハライド気相成長法等いずれの結
晶成長法を用いても同様の効果が得られる。例えば、有機金属化合物気相成長法
の場合は、基板温度は750℃以下が好ましい。基板温度を800℃とすると、
B A l G a I n N単結晶膜の結晶の劣化が始まり、900℃以上では結晶が堆積
5 しなくなる。分子線エピタキシー法の場合は、基板温度が800℃を超えると同
様に膜の平坦性が悪化するが、有機金属化合物気相成長法よりはややよい状態で
ある。

基板温度の下限はそれぞれの成長法でB A l G a I n N低温バッファ層が形成
される温度であれば、特に限定されない。例えば、原料の熱分解を伴う有機金属
1 0 気相成長法では400℃前後、また、単体元素を直接供給する分子線エピタキシ
ーのような方法では200℃前後となる。

B A l G a I n N低温バッファ層の成膜時の基板温度が上記の基板温度条件を
超えると、アンモニアが分解した窒素原子とZ r B₂単結晶基板の表面との反応
により、Z r B₂単結晶基板の表面が窒化され、Z r - B - N非晶質窒化層が形
1 5 成される。該非晶質窒化層はZ r B₂単結晶基板の原子配列を持たず、しかも、
引き続きB A l G a I n N単結晶膜の成長時に供給されるG aやA l等の構成元
素との結合を作るための結合手が極めて少ない。したがって、ほぼ結晶成長不能
となる。

前述のような特定の基板温度以上でZ r - B - N非晶質窒化層が形成される理
2 0 由は以下のように考えられる。窒素原子がZ r B₂単結晶基板の表面のZ rまた
はBとの化学結合を作るためには、表面ポテンシャル（窒素原子が表面に近づく
のを妨げるポテンシャルエネルギー）を超えて、Z rまたはB原子に接近する必

- 1 要がある。したがって、表面ポテンシャル以上のエネルギーを窒素原子に持たせない ZrB_2 単結晶基板表面は窒化されない。そのエネルギーは ZrB_2 単結晶基板表面からの熱輻射により窒素原子に与えられるため、基板温度がある温度以上では ZrB_2 単結晶基板の窒化が始まることになる。
- 5 従来のサファイア基板上では、低温バッファ層が核形成層として作用し格子不整合を緩和するのに対して、本発明の $BAlGaInN$ 低温バッファ層は ZrB_2 単結晶基板表面の窒化を抑制する機能を利用している。したがって、機構としては、従来の成長方法とは全く異なるものである。このため、低温バッファ層の成長温度範囲も異なる。
- 10 さらに、構成上の違いとしては、従来のサファイア基板上の低温バッファ層は、膜厚が 10 nm から 50 nm に精密に設定しなければならなかったが、本発明においては、 ZrB_2 単結晶基板表面の $Zr-B-N$ 非晶質窒化層の形成を抑制するためには $BAlGaInN$ 低温バッファ層は少なくとも 10 nm あればよい。 $BAlGaInN$ 低温バッファ層の厚みが $1\text{ }\mu\text{ m}$ より大きくなると、昇温中に $BAlGaInN$ 低温バッファ層を単結晶化させるための時間が長く必要となり実用的な結晶成長方法とは言えなくなる。よって、 $BAlGaInN$ 低温バッファ層の膜厚の自由度は大きく、 10 nm から $1\text{ }\mu\text{ m}$ まで使用可能である。実用的には $20\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ 程度がより好ましい。
- 20 $BAlGaInN$ 低温バッファ層を形成した後、引き続きその上に直接 $BAlGaIn$ 単結晶膜を成長させる。 $BAlGaIn$ 単結晶膜の成長温度は、 $BAlGaInN$ 低温バッファ層を 600°C より低い温度で成長させた場合は、構成元素の ZrB_2 単結晶基板表面でのマイグレーション（移動）を促し、良好な単結

- 1 晶を作成するために昇温し、600℃以上、好ましくは800℃以上の温度とすることが望ましい。BAlGaInN低温バッファ層を600℃より低い温度で成長させても、BAlGaIn単結晶膜の成長温度への昇温中にBAlGaInN低温バッファ層は単結晶化し品質が向上することから品質の問題は回避することができる。
- 5

(実施例)

実施例 1

- まず、窒化物半導体用基板である(0001)ZrB₂単結晶基板1を有機金属化合物気相成長装置に導入した。ZrB₂単結晶基板は、物質・材料研究機構
- 10 でフローティング法で作成したバルク結晶を厚さ約0.3mmに切り出し、表面を鏡面研磨した単結晶ZrB₂単結晶基板を用いた。

- 次に、基板温度を1100℃まで上昇させ、10分間保持した。このとき、水素を含むガスを導入することにより、ZrB₂単結晶基板表面の酸化層を除去した。引き続き、基板温度を600℃に降下させ、反応管内にトリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMG)、およびアンモニアを導入することにより、TMA、TMG、アンモニアの流量を各々5sccm、5sccm、1slmとし、約2分間の成長で膜厚50nmのAlGaIn低温バッファ層2をZrB₂単結晶基板1上に成長させた。
- 15

- さらに、再び昇温し、基板温度を約1000℃とし、TMA、TMG、アンモニアの流量を各々10sccm、10sccm、1slmとし、約30分間の成長で膜厚2μmのAlGaIn単結晶膜3を低温バッファ層2上に成長させた。
- 20

このようにして作製したZrB₂単結晶基板1上のAlGaIn単結晶膜3の断

1 面の透過型電子顕微鏡像を第3図に示す。第3図中で、表面まで貫通する転位は
1 本程度であり、素子形成面全体の転位密度は、ほぼ、ZrB₂単結晶基板1の
欠陥密度に相当する 10^7 cm^{-2} 程度であった。ZrB₂単結晶基板1とAlGa
aN低温バッファ層2およびAlGaIn単結晶膜3との界面からの転位の発生は
5 ほとんど見られなかった。

産業上の利用可能性

本発明の半導体基板は、従来の単結晶GaN基板等では実現できなかった、III
族窒化物半導体基板の素子形成面全体にわたっての低転位密度化が、最小限の少
1 0 ない工程によって可能である。したがって、本発明の半導体基板は、広い面積で
の低転位密度化が不可欠な、発光ダイオードや、フォトダイオードなどの受光素
子に対して、極めて有用となる。

1 5

2 0

請求の範囲

1

5

1. 欠陥密度が 10^7 cm^{-2} 以下の ZrB_2 単結晶基板上に窒素原子との反応による $\text{Zr}-\text{B}-\text{N}$ 非晶質窒化層を実質的に生成せずに成長または堆積された $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$) 単結晶からなる低温バッファ層と、該低温バッファ層上に成長された素子形成面全体の転位密度が 10^7 cm^{-2} 以下の $\text{B}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$) 単結晶からなる半導体層を有することを特徴とする III 族窒化物半導体基板。

10

2. 請求の範囲第 1 項記載の半導体基板上に形成されたことを特徴とする半導体光素子。

3. 基板側に電極を形成したことを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の半導体光素子。

15

4. 欠陥密度が 10^7 cm^{-2} 以下の ZrB_2 単結晶基板上に、 $\text{Zr}-\text{B}-\text{N}$ 非晶質窒化層が実質的に生成されずに、 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-x-y-z}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 1$) から成る低温バッファ層を成長または堆積させることのできる基板温度で該低温バッファ層を成膜する第 1 段階工程と、引き続き $\text{B}_a\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{In}_{1-a-b-c}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b-c \leq 1$) からなる単結晶膜を該低温バッファ層上に直接成長させる第 2 段階工程のみによって素子形成面全体の転位密度が 10^7 cm^{-2} 以下の $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a-b}\text{In}_b\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq 1-a-b \leq 1$) からなる半導体層を形成させることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載

20

1 のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

5. 第1段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする請求の範囲第4項記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

6. 第1段階工程終了後に該低温バッファ層が多結晶または非晶質であり、第2
5 段階工程終了後に該低温バッファ層が単結晶となっていることを特徴とする請求の範囲第4項記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

7. 低温バッファ層の厚みが10nm～1μmであることを特徴とする請求の範囲第4項ないし第6項のいずれかに記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

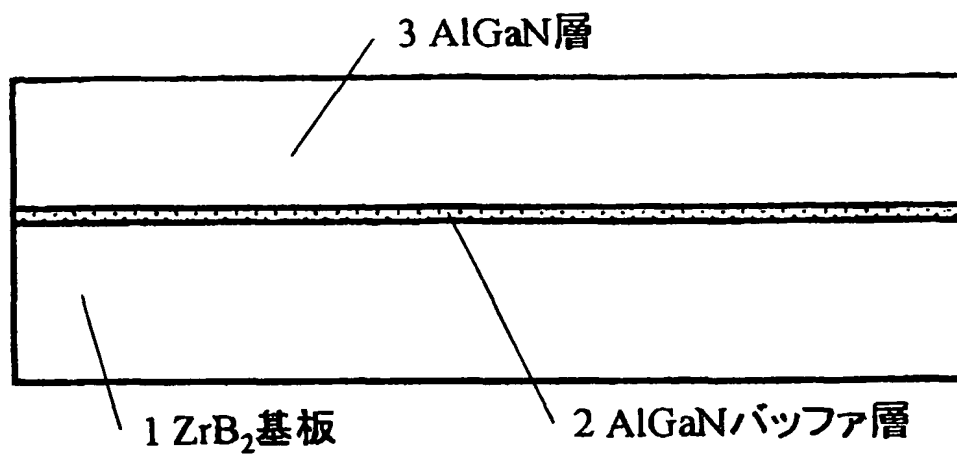
10

15

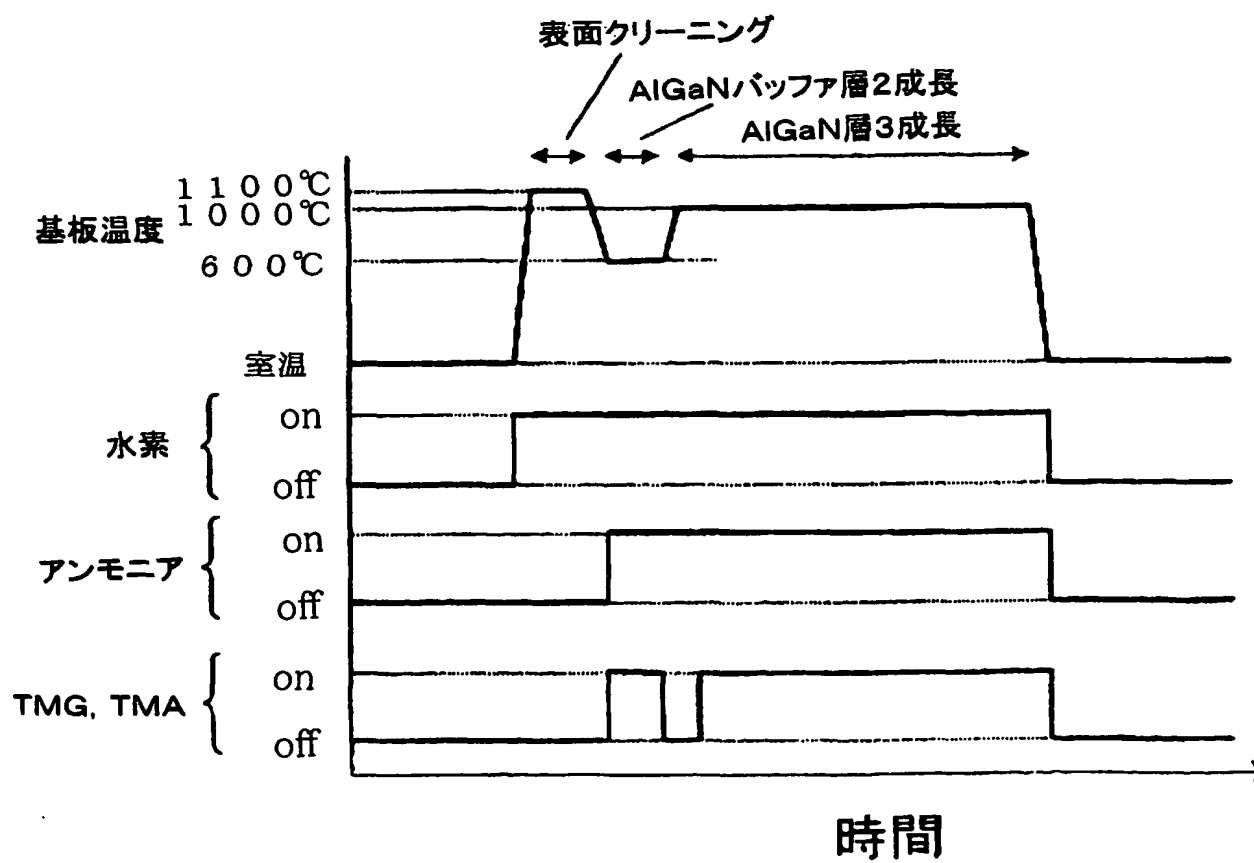
20

1/3

第1図

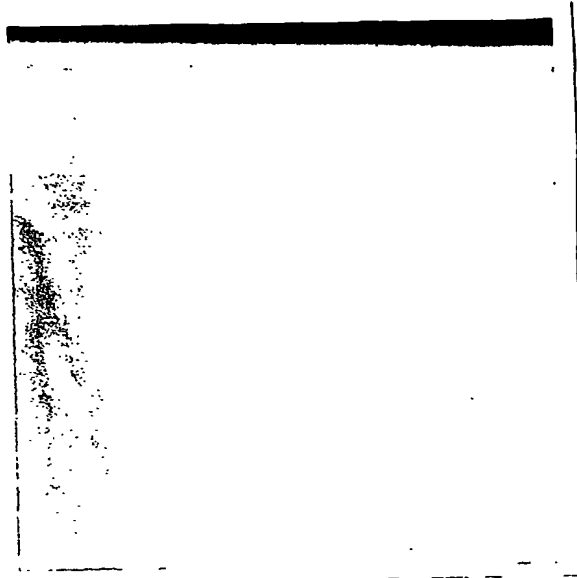


第2図

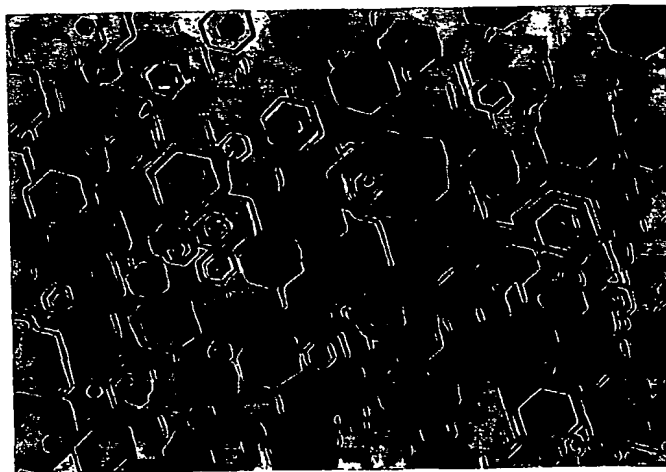


2/3

第 3 図

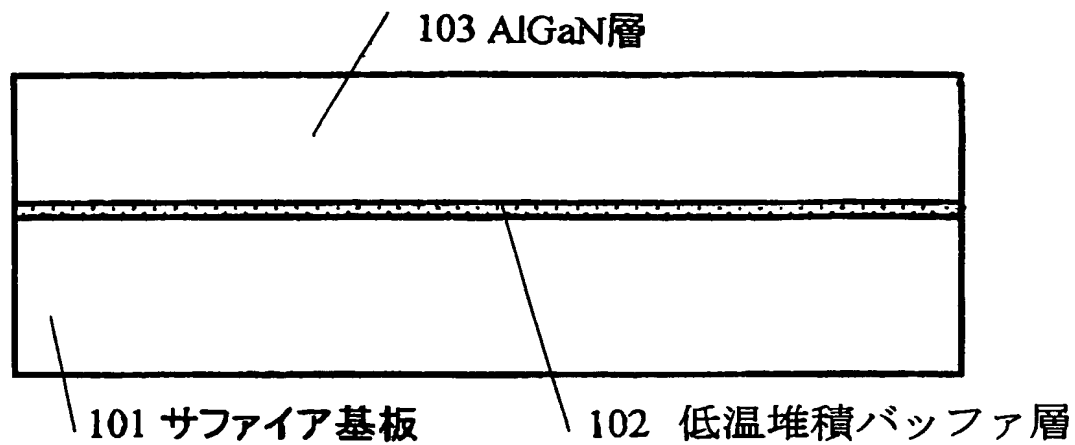


第 4 図

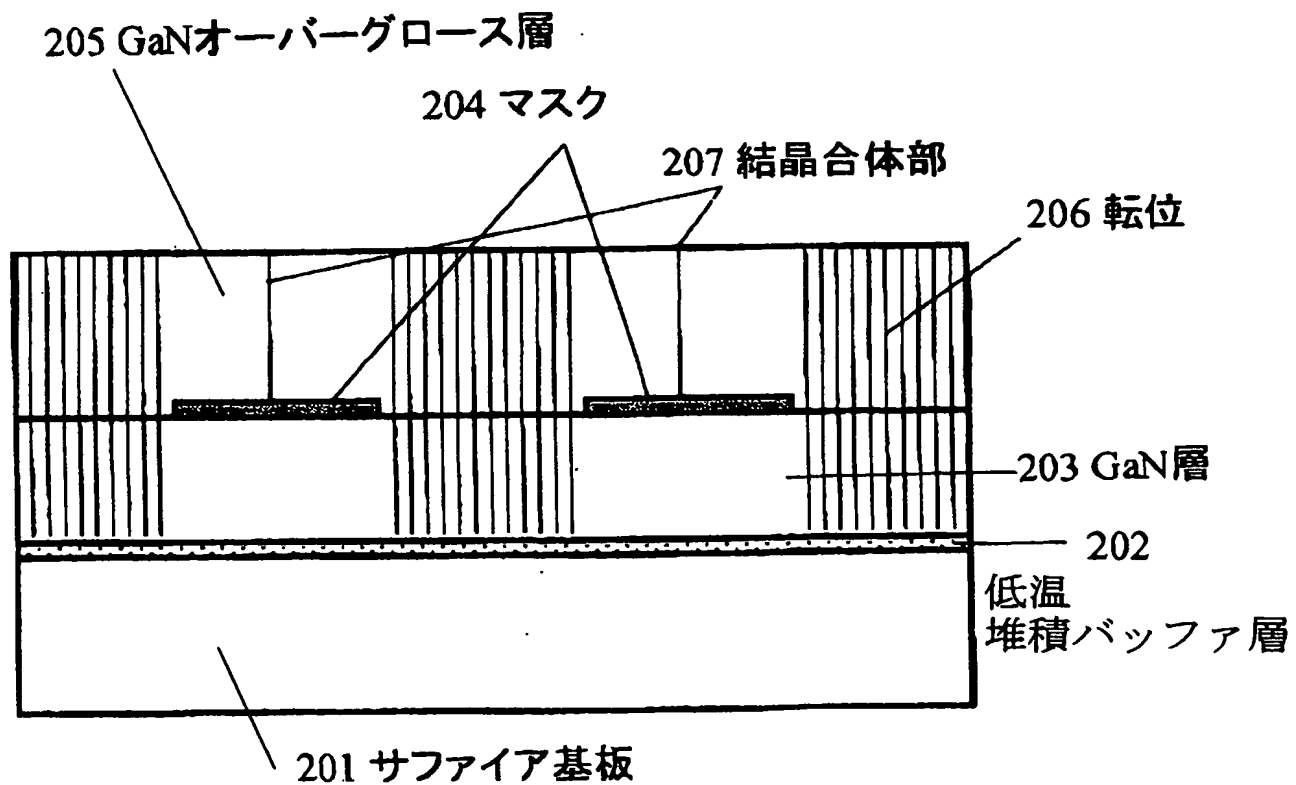


BEST AVAILABLE COPY

第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/38, H01L21/205, H01L33/00, H01S5/323

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00, H01L21/205, H01L33/00, H01S5/323

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP 1176231 A2 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 30 January, 2002 (30.01.02), Description & US 2002/38892 A1 & JP 2002-43223 A	1-7
E, A	JP 2003-104800 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 09 April, 2003 (09.04.03), Par. Nos. [0005], [0006] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2003 (17.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/38, H01L21/205, H01L33/00, H01S5/323

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00,
H01L21/205, H01L33/00, H01S5/323

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	EP 1176231 A2 (独立行政法人 物質・材料研究機構), 2002.01.30, 明細書全文&US 2002/38892 A1&JP 2002-43223 A	1-7
E, A	JP 2003-104800 A (独立行政法人 物質・材料研究機構), 2003.04.09, 段落番号【0005】, 【0006】 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4G

8406

電話番号 03-3581-1101 内線 3414